

*А. В. Поздин, В. И. Рогозин, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков*  
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург  
andrej.pozdin@yandex.ru

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО СИНТЕЗА

*В работе рассмотрены различные материалы, используемые в солнечных преобразователях. Проанализированы способы получения и свойства наиболее перспективных в настоящее время материалов: халькопиритов, кестеритов и органо-минеральных перовскитов. Сделан вывод о том, что для снижения себестоимости получения энергии широкие перспективы имеет их синтез в тонкопленочном состоянии с использованием гидрохимического осаждения.*

*Ключевые слова: солнечные преобразователи; халькопириты; кестериты; органо-минеральные перовскиты; КПД; гидрохимическое осаждение.*

*A. V. Pozdin, V. I. Rogozin, L. N. Maskaeva, V. F. Markov*  
Ural Federal University, Ekaterinburg

## NEW MATERIALS FOR SOLAR ENERGETICS AND PROSPECTS OF THEIR THIN-FILM SYNTHESIS

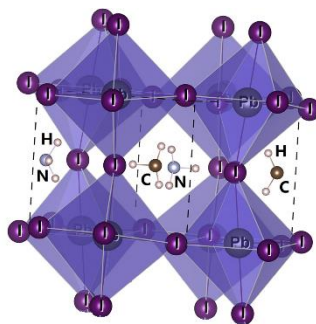
*The paper deals with various materials used in solar converters. The methods of preparation and properties of the most promising materials at the present time are analyzed: chalcopyrite, kesterite and organic-mineral perovskites. It was concluded that to reduce the cost of energy production broad prospects has for their synthesis in a thin film state using hydrochemical deposition.*

*Key words: solar converters; chalcopyrites; kesterites; organic-mineral perovskites; performance; hydrochemical deposition.*

Альтернативная энергетика способна внести весомый вклад в глобальное энергообеспечение при условии разработки эффективных и доступных солнечных элементов для создания которых необходима

разработка новых технологий. В настоящее время солнечные батареи вырабатывают менее 0,1 % от общего производства электроэнергии из-за дороговизны предлагаемых к использованию солнечных материалов. Наиболее изученная технология монокристаллических кремниевых солнечных элементов с КПД = 21,9 % [1], доля которых в общем производстве составляет 90 %, является высокочувствительной. На тонкопленочные солнечные элементы на основе CdTe (КПД до 22 %) [2] приходится лишь 5 % рынка. Халькопиритные структуры  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (КПД=12,87 % [3]) содержат рассеянные элементы: In, Ga. Кестеритные структуры  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (9,2 %),  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (12,6 %) [4] и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (8,3 %) [5] являются прямозонными полупроводниками с оптимальной для преобразования солнечной энергии шириной запрещенной зоны и, в то же время, образованы доступными химическими элементами. Кестеритные структуры  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (9,2 %),  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (12,6 %) [4] и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (8,3 %) [5] образованы доступными химическими элементами. Но при получении пленок CZTS физическими методами сложно контролировать состав и обеспечить однофазность слоев. Более удобен контроль фазового состава и структуры тройных соединений  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  из-за меньшего количества составляющих его элементов. Благодаря своим свойствам  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  признан подходящим материалом для применения в недорогих экологически чистых солнечных элементах, но их КПД составляет не более 1,7 % [6].

Для выхода на тераваттное производство солнечные батареи должны состоять из новых материалов, сочетающих в себе доступность, экологическую безопасность и эффективность. К их числу относится новый класс соединений с перовскитной структурой – гибридные органо-минеральные соединения – метилоаммониевый иодид свинца  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (рисунок) [7]. Его эффективность составляет до 22,1 % [8]. Он перспективен для использования в фотоэлектрических устройствах, благодаря уникальному коэффициенту поглощения ( $\approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ ), скорости диффузии носителей и оптимальной ширине запрещенной зоны [9]. Можно выделить несколько методов получения перовскитоподобных материалов.



Кристаллическая структура соединений перовскитов

**Метод получения с помощью растворителя.** В диметилформамид, выполняющий роль растворителя добавляют иодид свинца  $\text{PbI}_2$ , иодид метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и размешивают до полного растворения с образованием жидкости желтого цвета. Определенное количество раствора перовскита с помощью игольчатой трубки, нанесенное на стеклянную подложку, подвергается отжигу для удаления растворителя. В результате образуется темно-коричневая пленка  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [10].

**Метод кристаллизации.** При  $65\text{ }^\circ\text{C}$  в водных растворах  $\text{PbAc}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (1:1) образуется желтый раствор, в который погружают стеклянную подложку и понижают температуру до  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Это приводит к образованию насыщенного раствора, обеспечивая рост кристаллов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [8].

**Метод центрифугирования** представляет нанесение метилоаммониевого в растворителе на подложку во время ее вращения. Преимуществом этого метода является способность быстро и легко наносить однородные пленки толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрон [11].

В настоящее время появились публикации [12], в которых для создания солнечных преобразователей предложены узкозонные ячейки из перовскита, полученного при сочетании этилендиаминаммониевого  $\text{SnI}_2$  и метиламмониевого  $\text{PbI}_2$ , обеспечивающего КПД = 15–22 %. Дополнительным преимуществом новых узкозонных солнечных ячеек является снижение на 60 % содержания в них токсичного свинца.

С экономической точки зрения для получения тонкопленочных материалов для солнечной энергетики имеет гидрохимический метод синтеза, отличающийся технологической простотой. На кафедре физической и коллоидной химии УрФУ с использованием гидрохимического осаждения впервые получены многокомпонентные тонкие пленки  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$  со структурой халькопирита, а также соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  со структурой кестерита. Метод гидрохимического осаждения перспективен также и для синтеза перовскитов органо-минеральной природы.

#### Список использованных источников

1. Ingenito A., Nogay G. et al. A passivating contact for silicon solar cells formed during a single firing thermal annealing // *Nat. Energy*. 2018. Vol. 3. P. 800–808.
2. Baines T., Shalvey T. P., Major J.D. CdTe Solar Cells // *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems*. 2018. P. 215–232.
3. Alamri S. N., Alsadi H. F. Preparation of  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  solar cells by electron beam evaporation of powdered evaporants // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. Vol. 66. P. 15–20.
4. Li Shu-yi, Zamulko S., et al. Optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  solar absorbers: Spectroscopic ellipsometry and a initio calculations // *Appl. Phys. Lett.* 2017. 110, 021905.
5. Sahayaraj S., Brammertz G., et al. Doping of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells with  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$  alkali ions // *J. of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6. P. 2653–2663.
6. Chaudhari J. J., Joshi U. S. Fabrication of high quality  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin film solar cell with 1.12 % power conversion efficiency obtain by low cost environment friendly sol-gel technique // *Materials Research Express*. 2018. Vol. 5. № 3. P. 036203.
7. Корякина В. Н. Обзор методов синтеза монокристаллов метиламмоний йодид свинца // *Фундамент. и приклад. научн. исследования*. 2018. С. 39–43.
8. Singh R. K., Kumar A. et al. Solution Processed Hybrid Organic-Inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Material and Optical Properties // *Materials Today: Proceedings*. 2017. P. 12661–12665.
9. Seol D., Jeong A. et al. Origin of Hysteresis in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films // *Adv. Funct. Mater.* 2017. P. 1701924.
10. Li X., Li L. et al. Low-cost synthesis, fluorescent properties, growth mechanism and structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  with millimeter grains // *Optik*. 2017. №142. P. 293–300.
11. Шамин А. А. Получение пленок методом центрифугирования // *Научно-практ. электрон. ж. Аллея Науки*. 2017. №5. С. 193–198.
12. Ke W., Stoumpos C.C., et al. Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow  $\{\text{En}\}\text{MASnI}_3$  Perovskites // *J. Am Chem Soc.* 2017. №139. P. 14800–14806.